

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-159917

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/06	5 0 1			
1/30				
1/43				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平5-308231

(22) 出願日 平成5年(1993)12月8日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 坂田 英昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 後山 弘之

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 ▲高▼向 保彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 写真製版工程に好適に用い得る、網階調及び目伸ばし性に優れ、且つ現像ムラの発生しないハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 支持体上に、特定構造の現像時に現像抑制剤を放出し得る化合物を含有するハロゲン化銀乳剤層と、テトラゾリウム化合物を含む他のハロゲン化銀乳剤層又は親水性コロイド層とを有するハロゲン化銀写真感光材料、及び、該写真感光材料においてハロゲン化銀乳剤層を有する側の親水性バインダー量が $4.5 \text{ g/m}^2$ 以下で、現像処理時の膨潤率が200%以下になるように硬膜されたこと。

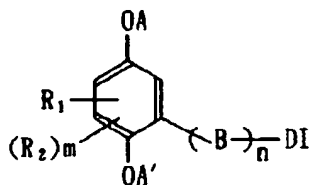
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、下記一般式〔I〕で表される化合物及び下記一般式〔II〕で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、テトラゾリウム化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

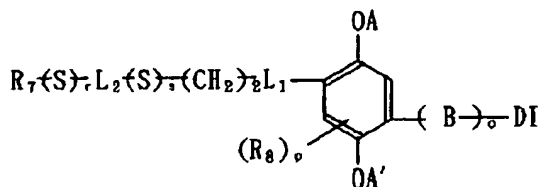
## 【化1】

## 一般式〔I〕



〔式中、 $R_1$ は $(R_3)(R_5)>N-C(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)-C*$

## 一般式〔II〕



〔式中、 $R_7$ は脂肪族基又は芳香族基を表し、 $L_1$ は $-CO$   
 $NR_9-$ 、 $-NR_{10}CONR_9-$ 、 $-OCONR_9-$ 、 $-CONR_{11}NR_{10}CONR_9-$ 、 $-SO_2NR_9-$ 、 $-NR_{10}SO_2NR_9-$ 、 $-COCONR_9-$ 、 $-NR_{10}COCONR_9-$ 基を表し、 $L_2$ はエチレンオキサイドの繰り返し単位を3個以上有する二価の連結基を表し、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_8$ は水素原子以外の置換基を表し、 $B$ はハイドロキノン母核酸化体より離脱後D Iを放出する基を表し、D I母現像抑制剤を表し、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ は整数を表し、 $r$ 、 $s$ は0又は1であるが、同時に0又は1になることはない。 $A$ 及び $A'$ は水素原子又はアルカリで除去され得る基を表す。〕

【請求項2】 ハロゲン化銀乳剤層を有する側の親水性バインダー量が $4.5g/m^2$ 以下で、現像処理時の膨潤率が200%以下になるように硬膜されたことを特徴とする請求項1のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくはランニング安定性及び目伸ばし特性の改良された印刷製版用ハロゲン化銀写真感光材料に関する。

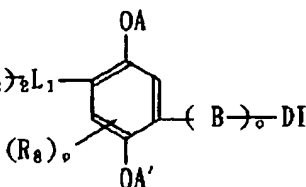
## 【0002】

【従来の技術】 写真製版工程には連続調の原稿を網点画像に変換する工程が含まれる。この工程には超硬調な画像再現をなす技術が望まれ、例えば、テトラゾリウム化合物を用いる方法が使用されている。この方法によれば、超硬調での感度の高い写真特性が得られるもの

2

\* $(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)O-C(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)S-C(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)S-C(=O)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)-C(=O)-C(=O)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)O-C(=O)-C(=O)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)(R_5)>N-C(=O)-C(=O)-N(R_4)-$ 及び $(R_5)>N-N(R_5)-C(=O)-N(R_4)-$ を表わし、 $R_3$ はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $R_2$ は水素原子以外の置換基を表す。 $B$ はハイドロキノン母核酸化体より離脱後D Iを放出する基を表し、D Iは現像抑制剤を表し、 $m$ 、 $n$ は整数を表し、 $A$ 及び $A'$ は水素原子またはアルカリで除去されうる基を表す。 $R_1$ と $R_2$ 、及び2つの $R_2$ は一緒になって環を形成してもよい。〕

## 【化2】



の、その伝染現像性が強すぎるために、網点画像撮影において、網点の白地として抜ける部分まで黒化しやすく、結果として網階調が非常に短くなる画質上の欠点をもっていた。

【0003】これを改良するため、特開平4-438号、同4-5653号、同4-6548号、同4-6551号等に酸化することにより現像抑制剤を放出するハイドロキノン誘導体を用いる技術が、開示されているが、現像ムラが発生するという問題があった。

【0004】一方、印刷製版の線画撮影工程では文字、イラスト、網点の写真等濃度、線幅が異なる種々な原稿が貼りこまれる。したがって原稿には濃度や線巾の異なる画像が混在し、これらの原稿を再現よく仕上げる製版カメラ、写真感光材料あるいは画像形成方法が強く望まれている。さらにカタログ、ポスターでは網写真の拡大、縮小等いわゆる目伸ばし、目縮めが行われ、網点を拡大して用いる製版では、線数が粗くなりボケた点の撮影となる。したがって網階調の再現性を高めるためには露光ラチチュードの広い感光材料が必要である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の事情によってなされたものであり、写真製版工程に好適に用い得る、網階調及び目伸ばし性に優れ、且つ現像ムラの発生しないハロゲン化銀写真感光材料を提供することをその目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、支持体上に、下記一般式〔I〕で表される化合物及び下記

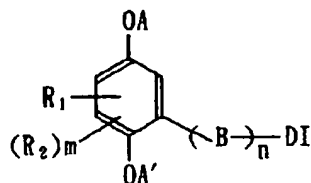
3

一般式〔II〕で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、テトラゾリウム化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料、

【0007】

【化3】

一般式〔I〕

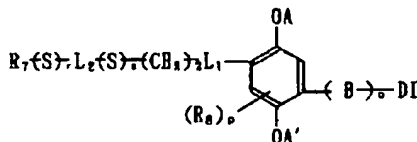


【0008】〔式中、 $R_1$ は $(R_3)(R_5)>N-C(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)-C(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)O-C(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)S-C(=S)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)S-C(=O)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)-C(=O)-C(=O)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)O-C(=O)-C(=O)-N(R_4)-$ 、 $(R_3)(R_5)>N-C(=O)-C(=O)-N(R_4)-$ 及び $(R_3)(R_6)>N-N(R_5)-C(=O)-N(R_4)-$ を表わし、 $R_3$ はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $R_2$ は水素原子以外の置換基を表す。Bはハイドロキノン母核酸化体より離脱後DIを放出する基を表し、DIは現像抑制剤を表し、m、nは整数を表し、A及びA'は水素原子またはアルカリで除去されうる基を表す。 $R_1$ と $R_2$ 、及び2つの $R_2$ は一緒になって環を形成してもよい。〕

【0009】

【化4】

一般式〔II〕



【0010】〔式中、 $R_7$ は脂肪族基又は芳香族基を表し、 $L_1$ は $-CONR_9-$ 、 $-NR_{10}CONR_9-$ 、 $-OCONR_9-$ 、 $-CONR_{11}NR_{10}CONR_9-$ 、 $-SO_2NR_9-$ 、 $-NR_{10}SO_2NR_9-$ 、 $-COCONR_9-$ 、 $-NR_{10}COCONR_9-$ 基を表し、 $L_2$ はエチレンオキサイドの繰返し単位を3個以上有する二価の連結基を表し、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_8$ は水素原子以外の置換基を表し、Bはハイドロキノン母核酸化体より離脱後DIを放出する基を表し、DIは現像抑制剤を表し、o、p、qは整数を表し、r、sは0又は1であるが、同時に0又は1になることはない。A及びA'は水素原子又はアルカリで除去され得る基を表す。〕及び、該写真感光材料においてハロゲン化銀乳剤層を有する側の親水性バインダー量が $4.5\text{ g/m}^2$ 以下で、現像処理時の膨潤率が200%以下になるように硬膜されたことにより達成される。

【0011】以下、本発明について具体的に説明する。

10

【0012】先づ、一般式〔I〕で表される化合物について説明する。

【0013】 $R_3$ は好ましくは、炭素数1~20の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数6~20の置換あるいは無置換のアリール基、またヘテロ環基としてはピリジル、フリル、チオフェニルなどが挙げられる。 $R_3$ 上の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホン酸アミド基、またはハロゲン原子などが挙げられる。 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は、同じであって異なってもよく、水素原子又は $R_3$ で示された置換基を表すが好ましくは、水素原子である。 $R_2$ は例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホン酸アミド基またはハロゲン原子などを表す。 $R_1$ と $R_2$ 、及び2つの $R_2$ は、一緒になって環を形成してもよいが、その場合は環員数は5から7が好ましい。m、nは好ましくは0、1または2を表す。A及びA'は水素原子、またはアルカリで除去されうる基を表す。その場合はアシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基などの加水分解されうる基が好ましいが、特に好ましくは水素原子である。Bで表される基は、ハイドロキノン母核が現像時に現像主薬酸化体により酸化され、キノン体となった後、 $-(B)_n-DI$ を放出し、さらにその後DIを放出しうる2価の基を表し、タイミング調節機能を有していてもよく、また、もう一分子の現像主薬酸化体と反応してDIを放出する酸化還元基であってもよい。ここでnが0の場合には、DIが直接、ハイドロキノン母核に結合している場合を意味し、nが2の場合は、同じあるいは異なるBの2つ以上の組み合わせを表すがnは0が好ましい。

30

【0014】Bがタイミング調節機能を有する2価の連結基である場合、それらの例としては、特開平4-438号に記載の一般式(T-1)~(T-6)、(R-1)~(R3)で表される構造のものが挙げられる。

【0015】DIとして好ましい現像抑制剤は、開裂したときは現像抑制性を有する化合物であるが、それが現像液中に溶出した後は実質的に写真性能に影響を与えない化合物に分解される(もしくは変化する)性質を有するものであり、例えば、米国特許第4,477,563号、特開昭60-218644号、同60-221750号、同60-233650号、又は同61-11743号に記載のある現像抑制剤が挙げられる。

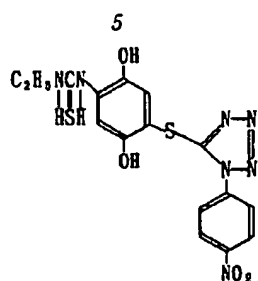
【0016】以下に本発明に用いられる化合物の具体例を列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

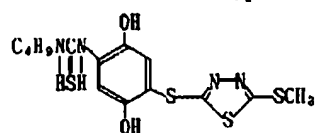
【化5】

50

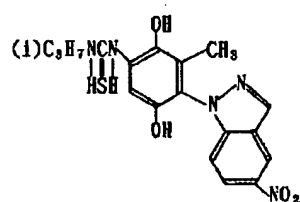
(1)



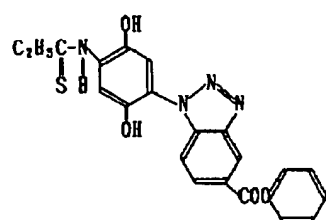
(2)



(3)



(4)

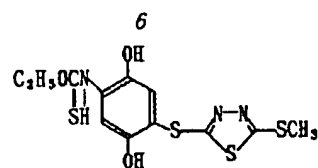


【0018】  
【化6】

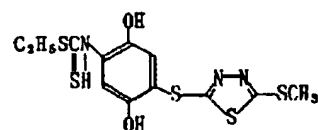
(4)

特開平7-159917

(5)

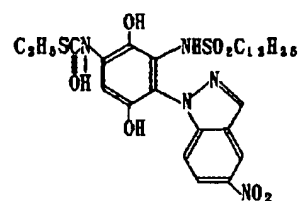


(6)



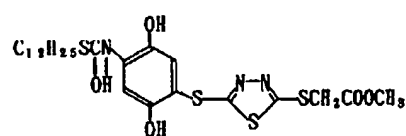
10

(7)



20

(8)

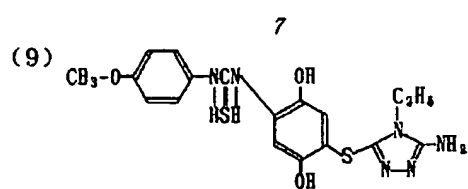


【0019】  
【化7】

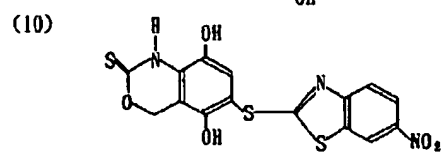
(5)

特開平 7-159917

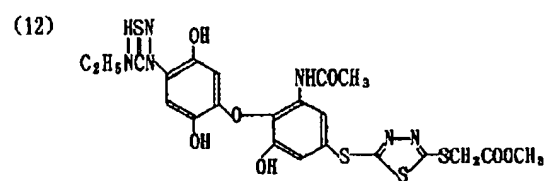
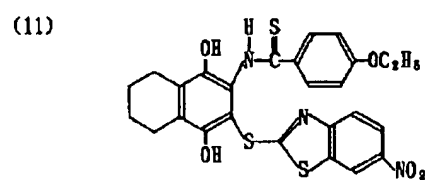
8



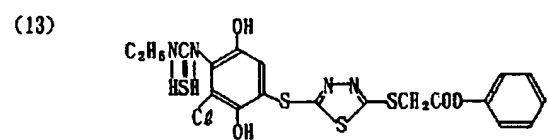
[0020]  
[化8]



10



20



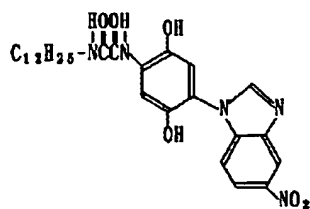
(6)

特開平7-159917

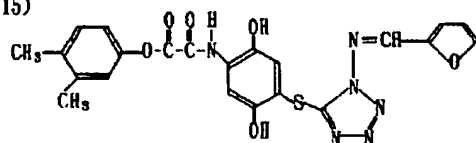
9

10

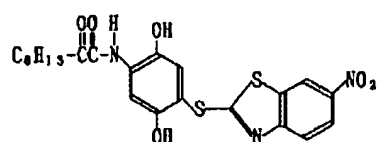
(14)



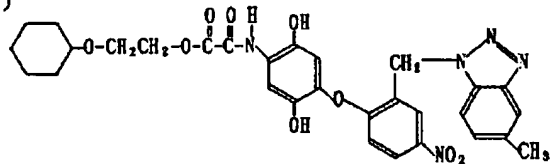
(15)



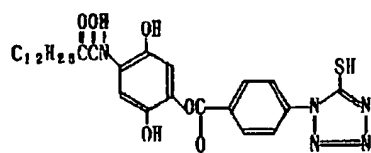
(16)



(17)



(18)



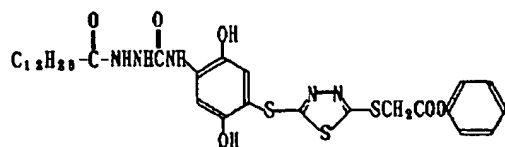
[0021]

30 [化9]

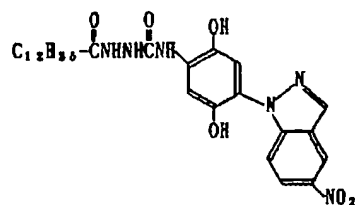
11

12

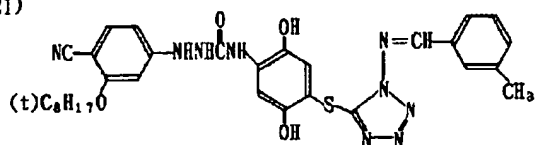
(19)



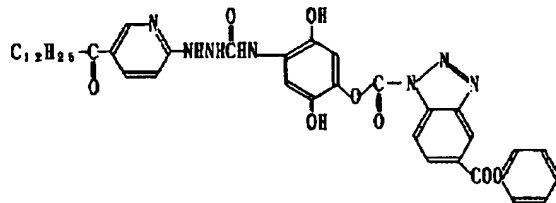
(20)



(21)



(22)

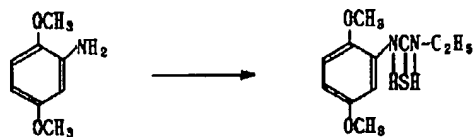


【0022】以下に一般式〔I〕で表される化合物の具体的な化合物の合成例を示すが、本発明で用いられる化合物は、同様の方法で容易に合成することができる。

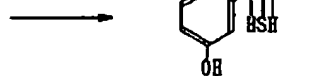
【0023】

【化10】

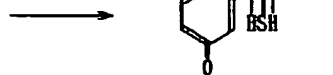
合成例1（例示化合物(1)）



(1-A)



(1-B)



(1-C)



例示化合物(1)

40

50 【0024】 1) 1-Aの合成

2,5-ジメトキシアニリン50gにアセトニトリル400ml、ピリジン26mlを加え、更に、エチルイソチオシアネート28.5gを加え、5時間加熱還流を行った。反応終了後、反応混合物に塩酸水溶液を加え、酢酸エチルで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物47gを得た。

【0025】2) 1-Bの合成

上記で得られた1-A30gに47%臭化水素酸500mlを加え、4時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物13gを得た。

【0026】3) 1-Cの合成

上記で得られた1-B10gにエタノール400ml、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン11gを加え、室温にて2時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾別、エタノールにて洗浄、乾燥し、標記化合物8gを得た。

【0027】4) 例示化合物(1)の合成

上記で得られた1-C4gに酢酸エチル400ml、更に5-メルカプト-1-(4-ニトロフェニル)テトラゾール5g、p-トルエンスルホン酸・一水和物0.1gを加え、50℃にて2時間攪拌した。反応終了後、水を加え、塩化メチレンで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物3.5gを得た。

【0028】本発明の一般式〔I〕で表される化合物は、 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ の範囲内で用いられる。

【0029】次に一般式〔II〕の化合物について説明する。

【0030】 $R_7$ 及び $R_8$ の脂肪族基としては、炭素数1~30の置換又は非置換のアルキル基、シクロアルキル基又はヘテロ環基が好ましく、芳香族基としては、単環又は二環の置換又は非置換のアリール基又は不飽和ヘテロ環基である。それらの置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリー

ルアミノ基、アルキルスルホン酸アミド基、アリールスルホン酸アミド基又はハロゲン原子などが挙げられる。

【0031】 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は、同じであっても異なっているとしてもよく、水素原子又は $R_7$ と同じであるが、好ましくは水素原子である。 $o$ 、 $p$ は好ましくは0、1又は2であり、 $q$ は1~6の整数である。

【0032】A及びA'のアルカリで除去され得る基としては、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基などの加水分解され得る基が好ましいが、A及びA'としては水素原子が特に好ましい。

【0033】Bは、ハイドロキノン母核が現像時に現像主薬酸化体により酸化され、キノン体となった後、-(B)-o-DIを放出し、更にその後DIを放出し得る二価の基を表し、タイミング調節機能を有しているとしてもよく、もう一分子の現像主薬酸化体と反応してDIを放出する酸化還元基であってもよい。ここでは、 $o$ が0の場合にはDIが直接ハイドロキノン母核に結合しており、 $o$ が2の場合は同種又は異種のBの組み合わせを表すが、 $o$ は0が好ましい。

【0034】Bがタイミング調節機能を有する二価の連結基である場合、その例としては、特開平4-438号公報に記載の一般式(T-1)~(T-6)、(R-1)~(R-3)で表される構造のものが挙げられる。

【0035】DIとして好ましい現像抑制剤は、開裂したときは現像抑制性を有する化合物であるが、それが現像液中に溶出した後は実質的に写真性能に影響を与えない化合物に分解される(もしくは変化する)性質を有するものであり、例えば、米国特許第4,477,563号明細書、特開昭60-218644号、同60-221750号、同60-233650号及び同60-11743号の各公報に記載された現像抑制剤が挙げられる。

【0036】以下一般式〔II〕で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0037】

【化11】



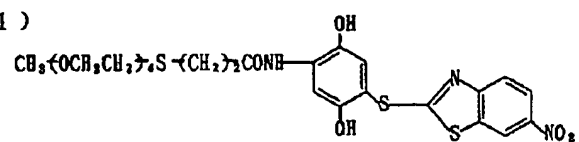
(9)

特開平7-159917

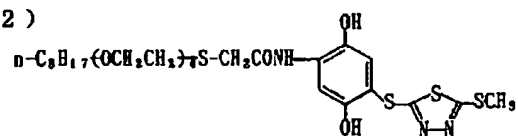
15

16

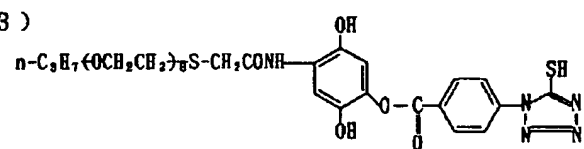
(1)



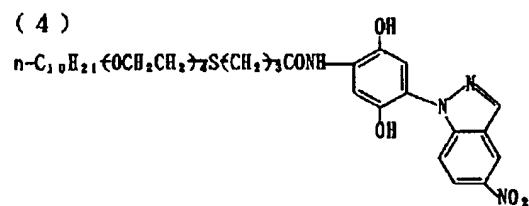
(2)



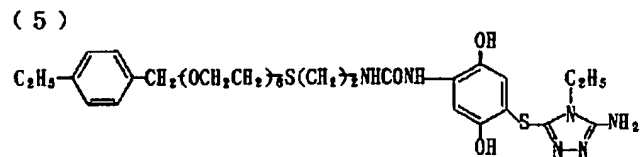
(3)



(4)



(5)

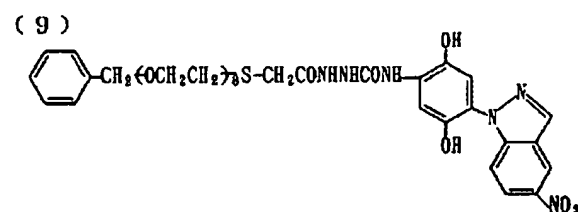
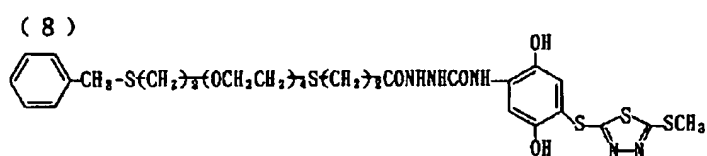
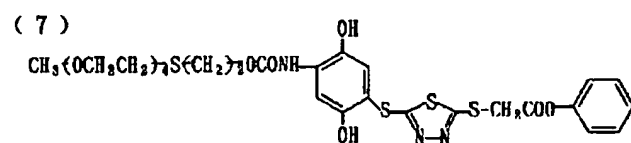
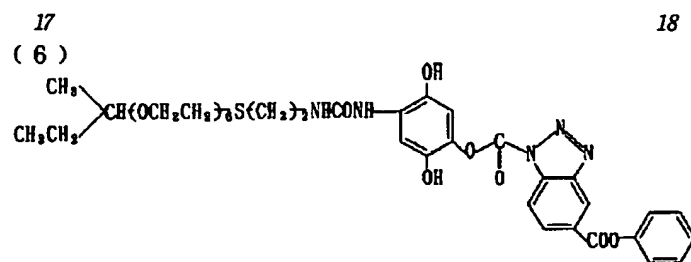


[0038]

30 [化12]

(10)

特開平7-159917

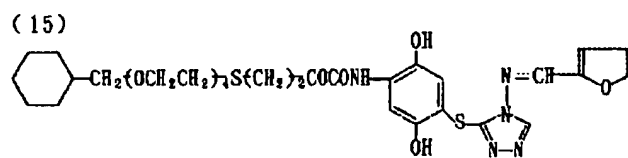
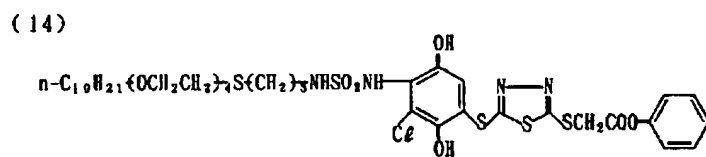
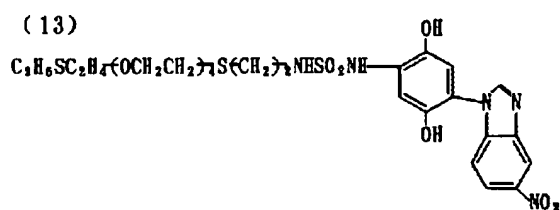
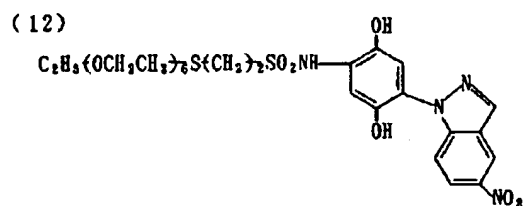
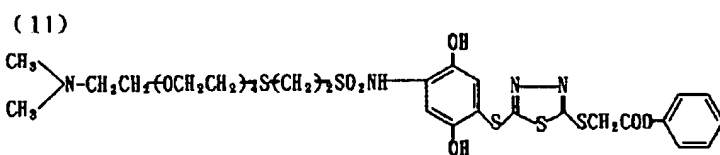


[0039]

[化13]

19

20



【0040】

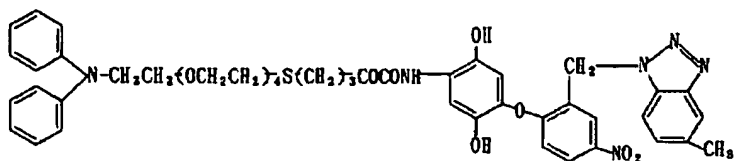
【化14】

(12)

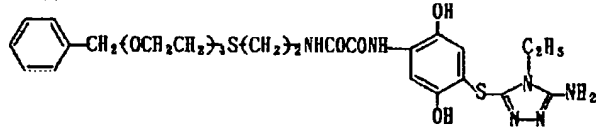
特開平7-159917

21  
(16)

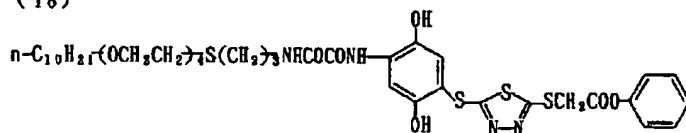
22



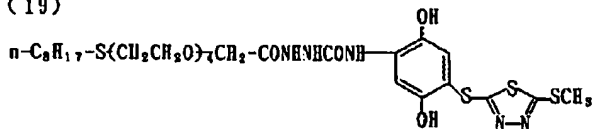
(17)



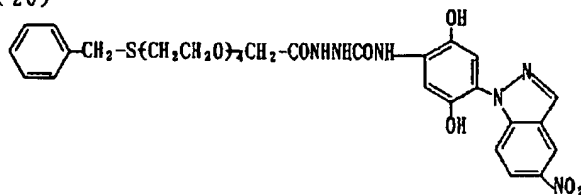
(18)



(19)



(20)



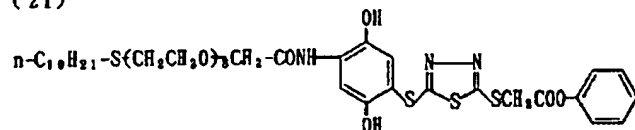
【0041】

【化15】

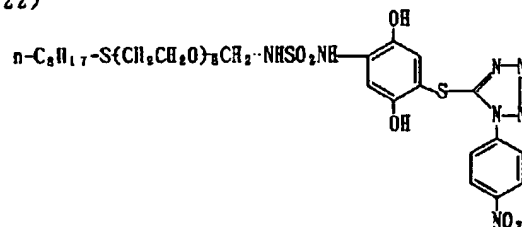
23

24

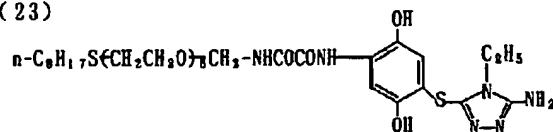
(21)



(22)



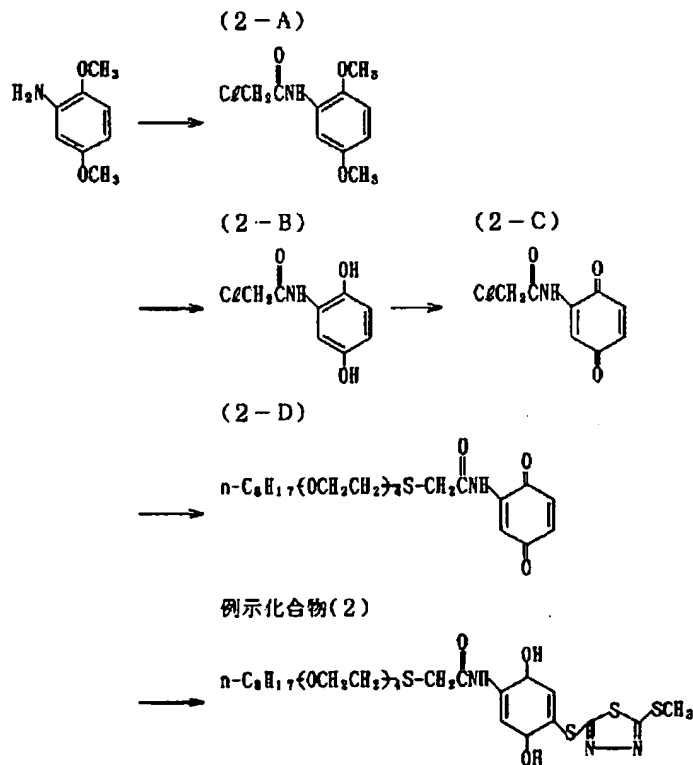
(23)



【0042】以下に化合物の合成例を示すが、本発明で 20\* 【0043】  
用いられる化合物は、同様の方法で容易に合成すること 【化16】  
ができる。

\*

(例示化合物2の合成)



【0044】1) 2-Aの合成  
2,5-ジメトキシアニリン11.2gにアセトニトリル200ml  
1、ピリジン13mlを加え、更に、クロロ酢酸クロライド  
8.3gを加え、5時間加熱還流を行った。反応終了後、

反応混合物に塩酸水溶液を加え、酢酸エチルで抽出後、  
水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物13.3gを得た。

【0045】2) 2-Bの合成  
上記で得られた2-A13.1gに氷冷下三臭化硼8.0ml

を加え、氷冷下にて2時間撹拌した。反応終了後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物6.9gを得た。

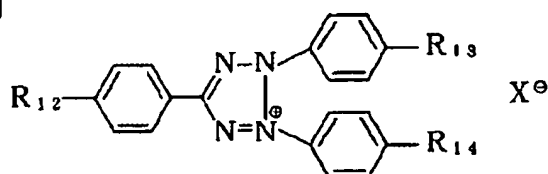
【0046】3) 2-Cの合成

上記で得られた2-B6.7gにエタノール300ml、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン7.5gを加え、室温にて2時間撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾別、エタノールにて洗浄、乾燥し、標記化合物4.6gを得た。

【0047】4) 2-Dの合成

上記で得られた2-C4.4gにテトラヒドロフラン200ml、水素化ナトリウム0.6g及びオクチルテトラエチレンオキシチオール（これは例えば米国特許第4,988,604号明細書に記載の方法に従って合成できる）9.1gを加え、0℃で10時間撹拌した。反応終了後、氷水を加え、酢酸エチルで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物6.3gを得た。

一般式〔Ⅲ〕



【0053】一般式〔III〕において、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ ないし $R_{14}$ が表す置換基の好ましい例としてアルキル基（例えばメチル、エチル、シクロプロピル、プロピル、イソプロピル、シクロブチル、ブチル、イソブチル、ペンチル、シクロヘキシル等）、アミノ基、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ）、ヒドロキシル基、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ等）、アシルオキシ基（例えばアセチルオキシ）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素等）、カルバモイル基、アシルチオ基（例えばアセチルチオ）、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル）、カルボキシル基、アシル基（例えばアセチル）、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、スルホオキシ基、アミノスルホキシ基のような基が挙げられる。

【0054】 $X^-$ で示されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的にはp-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、p-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボラン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエチノキシサルフェートアニオン等のポリエーテルアルコール硫酸エステルアニオン等のポリ

\*【0048】5) 例示化合物（2）の合成

上記で得られた2-D5.7gに酢酸エチル400ml、2-メルカプト-5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾール1.6g、p-トルエンスルホン酸・一水和物0.1gを加え、塩化メチレンで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物3.7gを得た。

【0049】尚、本発明においては、一般式〔II〕の $L$ が $-CONR_{11}NR_{12}CONR_{13}-$ の時、最も好ましい結果が得られる。

10 【0050】本発明において一般式〔II〕の化合物は、 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モル/ $m^2$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ モル/ $m^2$ の範囲内で用いられる。

【0051】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に含有されるテトラゾリウム化合物としては下記一般式〔II〕で表されるものが挙げられる。

【0052】

【化17】

ン、ステアリン酸アニオン等の高級脂肪族アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

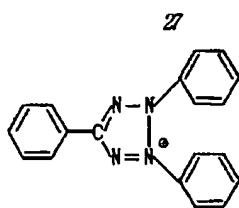
【0055】以下、本発明に用いられる一般式〔III〕で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

30 【0056】

【化18】

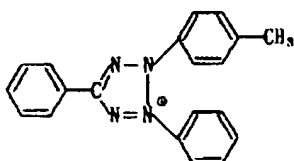
(15)

(1)

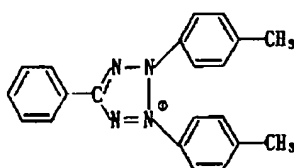
C<sub>27</sub><sup>+</sup>

[0057]  
[化19]

(2)

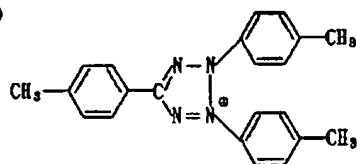
C<sub>28</sub><sup>+</sup> 10

(3)

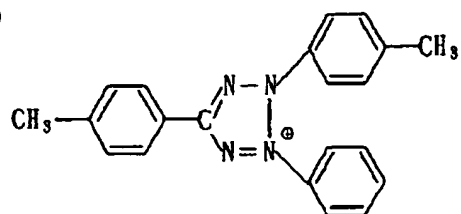
C<sub>29</sub><sup>+</sup>

20

(4)

C<sub>30</sub><sup>+</sup>

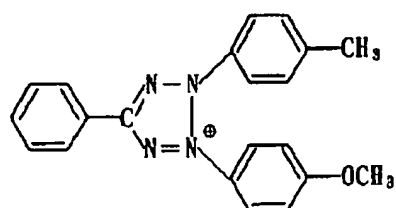
29  
(5)



30

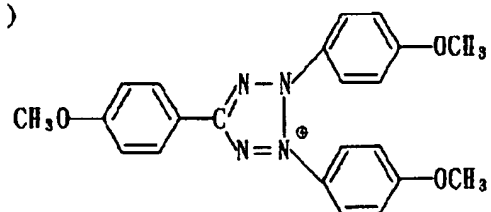
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

(6)



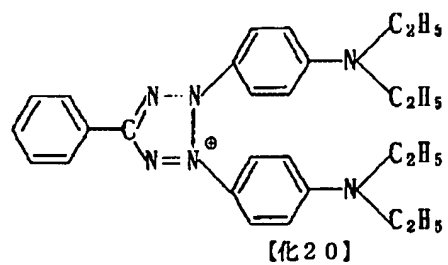
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

(7)



C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

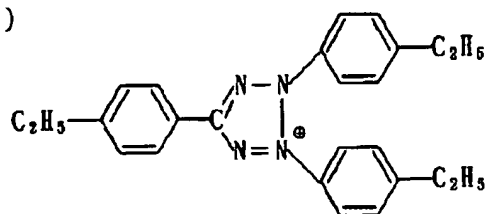
(8)



C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

[0058]

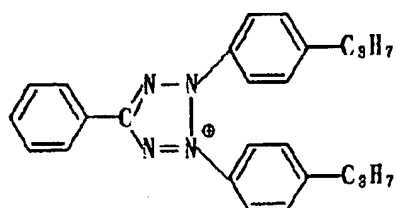


31  
(9)

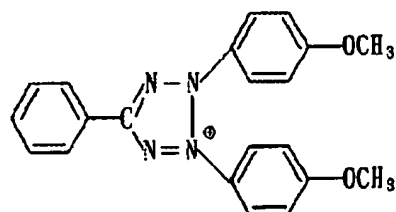
32

Cl<sup>⊖</sup>

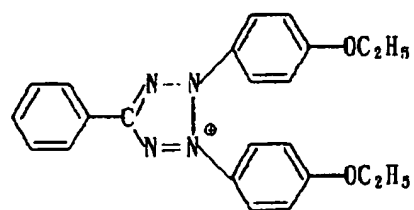
(10)

Cl<sup>⊖</sup>

(11)

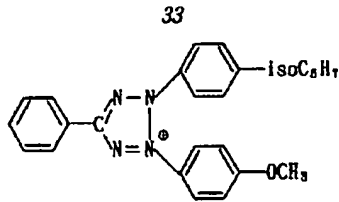
Cl<sup>⊖</sup>

(12)

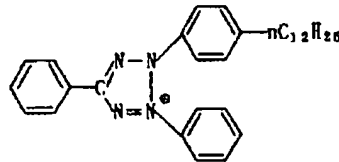
Cl<sup>⊖</sup>

【0059】  
【化21】

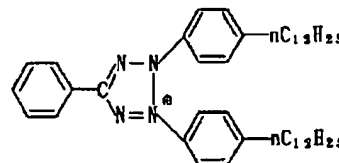
(13)

C<sub>2</sub><sup>+</sup>

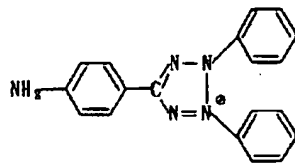
(14)

C<sub>2</sub><sup>+</sup>

(15)

C<sub>2</sub><sup>+</sup>

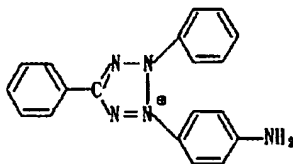
(16)

C<sub>2</sub><sup>+</sup>

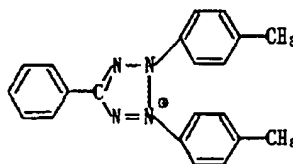
【0060】

【化22】

(17)

C<sub>2</sub><sup>+</sup>

(18)

C<sub>2</sub><sup>+</sup>

【0061】本発明に用いられるテトラゾリウム化合物は、例えばケミカル・レビュー(Chemical Reviews)第55巻、第335頁～483頁に記載の方法に従って容易に合成することができる。

【0062】本発明においてテトラゾリウム化合物は、本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に含有されるハロゲン化銀1モル当り約1mg以上10gまで、好ましくは約

34

10mg以上約2gまでの範囲で用いられるのが好ましい。

【0063】本発明の化合物は、適当な水混和性有機溶媒、例えば、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0064】また、既に公知のオイルを用いた乳化分散物として添加することもできる。

【0065】あるいは、固体分散法として知られている方法によって、化合物の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、インペラー分散機、あるいは、超音波によって分散して用いることもできる。

【0066】テトラゾリウム化合物を含む層及び一般式の化合物を含むハロゲン化銀乳剤層は、支持体上にどのような順に塗設されてもよいし、同一層でも別層でもよくこれらの層の間に、別の親水性コロイド層を設けても良いが、好ましくはテトラゾリウム化合物を含むハロゲン化銀乳剤層と一般式の化合物を含むハロゲン化銀乳剤層を個別に設ける。

【0067】更に好ましくは、露光面側に一般式の化合物を含有する乳剤層を設け、支持体側にテトラゾリウム化合物を含有する乳剤層を設けて、その乳剤量を調整する事により、支持体側の乳剤層を主として画像に寄与する様に設定し、露光面側からのD Iの拡散により、支持体側の画像のエッジ抑制が起こる様にする。

【0068】両乳剤層の間に、タイミング機能またはD Iの拡散制御機能を持たせた親水性コロイド層を設けても良い。

【0069】テトラゾリウム化合物を含む乳剤層は、好ましくは、塗布銀量が0.5～6.0g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは1.0～5.0g/m<sup>2</sup>が良い。一般式の化合物を含む乳剤層は、好ましくは、塗布銀量が0.01～2.0g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.05～1.0g/m<sup>2</sup>が良い。

【0070】本発明においては、ハロゲン化銀乳剤層を有する側の親水性バインダー量が4.5g/m<sup>2</sup>以下で、現像処理時の膨潤率が200%以下になるように硬膜されることが好ましい。

【0071】バインダー量が多いと、現像主薬の浸透とD Iの拡散性のバランスがズレてしまい、良好な網点品質が得られないことがある。膨潤率が200%より大きいと、現像時にD Iが必要以上に拡散し、画像のエッジ強調が不充分になったり、現像ムラが発生しやすくなる。

【0072】次に、本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀写真感光材料業界公知の各種増感法等を含む調製方法、各種添加剤を用いることができる。

【0073】本発明においては、単分散乳剤が好ましい。

【0074】本発明の単分散乳剤は、

(粒径の標準偏差/平均粒径) × 100 = 単分散度

によって定義した単分散度が20以下のものであり、更に

好ましくは15以下のものである。

【0075】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は少なくとも2層のハロゲン化銀乳剤層からなるのが好ましく、その塩化銀含有率は60モル%以上の塩化銀または塩臭化銀である。

【0076】また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料において染料を含有させる場合に、銀イオンとの反応により形成される銀塩及び銀錯体により固定化をはかることができる。

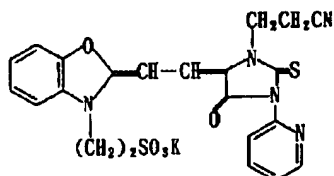
【0077】上述した銀塩染料形態でなく、染料そのものを微粒子状の固体として分散添加することもできる。

【0078】そのような固定化染料層をハロゲン化銀乳剤層よりも支持体側に形成することができる。

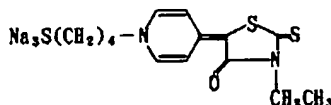
【0079】本発明においては、またハロゲン化銀写真感光材料に用いられる公知の各種可撓性支持体の片面又は両面に塗布して構成することができる。支持体は、染料や顔料を用いて着色されてもよい。遮光の目的で黒色にしてもよい。これらの支持体の表面は一般に、乳剤層等との接着をよくするために下塗処理される。

【0080】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料において、写真乳剤層その他の親水性コロイド層は種々の塗布法により支持体上又は他の層の上に塗布できる。塗布には、ディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法、押出し塗布法等を用いることができる。本発明の\*

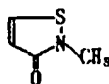
増感色素A



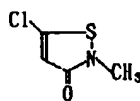
増感色素B



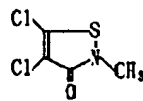
(C)



(D)



(E)



【0084】(ハロゲン化銀写真感光材料の調製) 厚さ0.1μmの下塗層(特開昭59-19941号の実施例1参照)を施した厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に、支持体側から順次乳剤B層、中間層、乳剤A層、

(乳剤B層)

ゼラチン

ハロゲン化乳剤B 銀量

4-メチル-6-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデン

アデニン

\*感光材料には、目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくは、リサーチディスクロージャー第176巻Item17643(1978年12月)及び同187巻Item18716(1979年11月)に記載されている。

【0081】

【実施例】

実施例1

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

乳剤A

同時混合法を用いて塩臭化銀乳剤(塩化銀70モル%)を調製した。この混合時にK<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>を銀1モル当たり8×10<sup>-7</sup>モル添加した。得られた乳剤は、平均粒径0.30μmの立方体単分散粒子(変動係数15%)からなる乳剤だった。常法により水洗、脱塩し、金硫黄増感し、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a-テトラザインデンを銀1モル当たり0.7gを加え、増感色素Aをハロゲン化銀1モル当たり200mg添加した。更に化合物(C)(D)(E)の混合物を150mg添加した。

【0082】乳剤B

増感色素Aをハロゲン化銀1モル当たり300mg、増感色素Bを100mg添加した以外は乳剤Aと同じ。

【0083】

【化23】

保護層の順にそれぞれ下記処方の塗布液を調製し、同時重層塗布、乾燥した。

【0085】

塗布量は乳剤層として表1になる量

3 g/m<sup>2</sup>

30mg/m<sup>2</sup>

10mg/m<sup>2</sup>

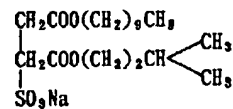
37	38
5-スルホン酸ナトリウム-2-メルカプトベンズイミダゾール	5mg/m <sup>2</sup>
サポニン	0.1g/m <sup>2</sup>
界面活性剤 (S-1)	2mg/m <sup>2</sup>
テトラゾリウム化合物	20mg/m <sup>2</sup>
メチルアクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	
-2-アセトアセトキシエチルメチルアクリレート共重合体	1.0g/m <sup>2</sup>
ポリエチレングリコール (分子量4000)	0.1g/m <sup>2</sup>
(中間層)	
ゼラチン	塗布量は乳剤層として表1になる量
界面活性剤 (S-2)	20mg/m <sup>2</sup>
メチルアクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	
-2-アセトアセトキシエチルメチルアクリレート共重合体	1.0g/m <sup>2</sup>
ホルマリン	塗布量は表1の膨潤率になる量
(乳剤A層)	
ゼラチン	塗布量は乳剤層として表1になる量
ハロゲン化乳剤A 銀量	0.3g/m <sup>2</sup>
4-メチル-6-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデン	3mg/m <sup>2</sup>
アデニン	1mg/m <sup>2</sup>
5-メチルベンズトリアゾール	0.5mg/m <sup>2</sup>
界面活性剤 (S-2)	2mg/m <sup>2</sup>
コロイド状シリカ (平均粒子径0.015μm)	200mg/m <sup>2</sup>
一般式 (I) の化合物	表1に記載
(保護層)	
ゼラチン	塗布量は乳剤層として表1になる量
界面活性剤 (S-2)	10mg/m <sup>2</sup>
界面活性剤 (S-3)	2mg/m <sup>2</sup>
マット剤 (平均粒子径3.5μmの単分散シリカ)	15mg/m <sup>2</sup>
1,3-ビスビニルスルホニル-2-プロパノール	
	塗布量は表1の膨潤率になる量

【0086】

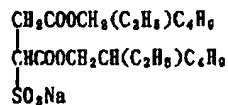
30

【化24】

界面活性剤 : S-1

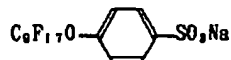


界面活性剤 : S-2



40

界面活性剤 : S-3



【0087】

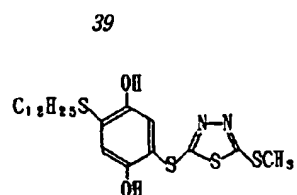
【化25】

(21)

特開平7-159917

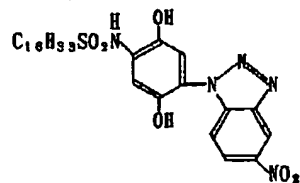
40

比較化合物 A

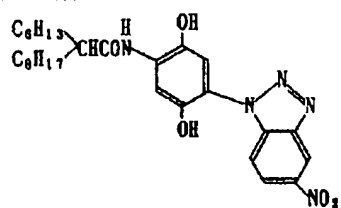


\*【0088】又、支持体を挟んで乳剤層と反対側には下記パッキング層を設けた。  
【0089】

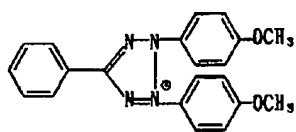
比較化合物 B (特開平4-438号に記載)



比較化合物 C (特開平4-5653号に記載)



T-1



C66

\*

ゼラチン  
染料A~C  
サポニン  
グリオキザール

50 g  
各100mg/m<sup>2</sup>  
2 g  
1 g

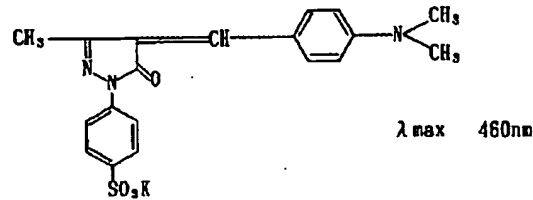
【0090】

【化26】

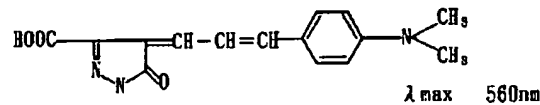
41

B C 染料

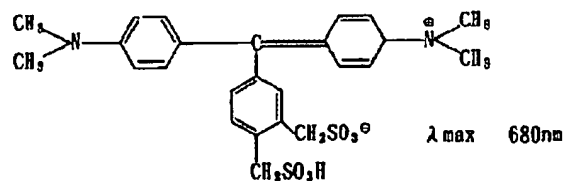
A



B



C



【0091】純水にて1 lに仕上げ、ゼラチンを2 g/m<sup>2</sup>添加し、更に保護層として乳剤層側の保護層と同じものをゼラチンが1 g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

【0092】(膨潤率の測定)各試料の膜厚を23℃、50%RHの条件で測定した後、蒸留水を滴下し、1分間静置した後再度膜厚を測定し、膨潤率とした。膜厚の測定は、安立電機(株)製電子マイクロメーターを用いた。\*

\*【0093】(現像ムラの測定)得られた試料を、3200°Kのタングステン光でコンタクトスクリーンを介して濃度が1.0となるようハーフトーン露光した後、下記に示す組成の現像液及び定着液を投入したコニカ(株)社製迅速処理用自動現像機GR-26SRにて下記条件で処理した後、現像ムラを目視にて10段階で評価した。

【0094】

(現像液組成)

亜硫酸カリウム	50.0 g
ハイドロキノン	20.0 g
4-メチル-4-ヒドロキシメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2.0 g
炭酸カリウム	12.0 g
臭化カリウム	5.0 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.3 g
5-メルカプトプリン	0.6 g
ジエチレングリコール	25.0 g
化合物(d)	0.1 g

水を加えて1リットルとし、pHは水酸化カリウムにより10.4に調整した。

【0095】

(定着液組成)

チオ硫酸アンニウム(72.5%W/V水溶液)	200ml
亜硫酸ナトリウム	17 g
酢酸ナトリウム・三水塩	6.5 g
ほう酸	6.0 g
クエン酸ナトリウム・二水塩	2.0 g
純水(イオン交換水)	17ml
硫酸(50%W/Vの水溶液)	2.0 g

43

硫酸アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算含量が8.1%W/Vの水溶液)

44

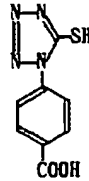
8.5g

定着液の使用時に1リットルに仕上げて用いた。この定着液のpHは酢酸で4.8に調整した。

【0096】

【化27】

(d)



【0097】 (現像処理条件) 時間はワタリの時間を含む。

【0098】

(工程)	(温度)	(時間)
現像	38℃	12秒
定着	35℃	10秒
水洗	30℃	10秒
乾燥	50℃	13秒
合計		45秒

(目伸ばし特性の評価) 大日本スクリーン [株] 製スキヤナーSG-808 (II) 及びコニカ [株] 製感光材料RSDIIを使用して網点よりなる人物の透過画像及び網%を段階

的に変えたステップウェッジを作成した。この時のスクリーン線数は150線/インチで行って原稿を作成した。この原稿を用い、大日本スクリーン [株] 製ファインズームC-880Fに上記原稿を目伸ばし倍率が120%になるようにセットし、試料を露光した。この時原稿のステップウェッジの95%の部分が5%となるようにして露光を行った。尚、本発明のフィルターは原稿と光源の間に設置した。

10 【0099】 露光を与えた試料は、前記処方による現像液及び定着液を用いて自動現像機にて処理した。

【0100】 目伸ばし画質の評価は露光量を調節して得られた試料で小点側 (ハイライト部) の網点%を合わせたサンプルのシャドウ部の階調再現性 (網点のつぶれ難さ) の良いものから順に10段階評価を行った。目伸ばし特性の優れているものを10とし非常に劣るものを1とした。5が実用下限である。

【0101】 (網点品質の評価) 50%網点を100倍ルーペで10段階目視評価した。10が良、1が劣で、市場に出

20 られるものの下限を5とする。

【0102】 結果を表1に示す。

【0103】

【表1】

No.	ゼラチン量 (g/m <sup>2</sup> )					本発明化合物 (mol/m <sup>2</sup> )	膨潤率 (%)	現像ムラ	目伸び性能	細点品質
	乳剤B	中間層	乳剤A	保護層	トータル量					
1(比較)	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	—	150	8	3	7
2( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	比較A 0.04	150	5	3	6
3( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	" B 0.04	150	4	5	5
4( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	" C 0.04	150	4	5	5
5(本発明)	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	I-2 0.01	210	4	10	8
6( " )	3.0	0.5	1.0	0.5	5.0	I-2 0.01	150	4	6	4
7( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	I-2 0.01	150	9	9	8
8( " )	1.5	0.5	1.5	0.5	4.0	I-2 0.04	150	9	9	9
9( " )	3.0	0.25	1.0	0.25	4.5	I-3 0.01	150	9	10	9
10( " )	3.0	0.25	1.0	0.25	4.5	I-3 0.01	220	4	10	9
11( " )	2.0	0.5	0.5	0.5	3.5	I-10 0.02	180	9	9	9
12( " )	3.0	0.5	0.5	0.5	4.5	I-16 0.03	150	9	10	8
13( " )	3.0	0.5	0.5	0.5	4.5	I-16 0.04	180	9	10	8
14( " )	2.5	0.5	0.5	0.5	4.0	I-17 0.03	150	9	9	9
15( " )	2.5	0.5	0.5	0.5	4.0	I-20 0.01	150	9	9	9
16( " )	2.5	0.5	0.5	0.5	4.0	I-5 0.03	150	9	10	8
17( " )	1.75	0.25	0.5	0.25	2.75	I-5 0.03	150	9	9	10
18( " )	1.5	0.25	0.5	0.25	2.5	I-3 0.04	150	9	10	10
19(比較)	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	—	150	8	3	5
20( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	比較A 0.04	150	5	3	6
21( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	" B 0.04	150	4	5	5
22( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	" C 0.04	150	4	5	5
23(本発明)	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	II-2 0.02	220	4	10	8
24( " )	3.0	0.5	1.0	0.5	5.0	II-2 0.02	150	4	6	4
25( " )	3.0	0.25	0.5	0.25	4.0	II-2 0.02	150	9	9	9
26( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	II-3 0.01	150	9	9	9
27( " )	2.5	0.5	1.0	0.5	4.5	II-5 0.01	180	9	9	8
28( " )	3.5	0.25	0.25	0.25	4.25	II-5 0.04	130	10	9	8
29( " )	2.0	0.25	0.5	0.25	3.0	II-11 0.01	120	10	9	9
30( " )	1.75	0.25	0.25	0.25	2.5	II-16 0.03	150	9	9	10
31( " )	1.5	0.5	0.25	0.25	2.5	II-20 0.02	140	9	10	10
32( " )	3.0	0.25	0.5	0.25	4.0	II-22 0.04	120	9	10	9
33( " )	2.0	0.5	0.5	0.5	3.5	II-4 0.02	120	9	9	8
34( " )	2.0	0.5	1.0	0.5	4.0	II-4 0.02	220	4	9	8
35( " )	2.0	0	1.0	0.5	3.5	II-4 0.02	150	9	9	9

膨潤率は塗布に添加するホルマリン及び/または1,3-ビスビニルスルホニル-2-プロパノール酸を

0-100mg/m<sup>2</sup>添加することにより調整した。

【0104】

【発明の効果】実施例にて実証することく、本発明のハ  
ロゲン化銀写真感光材料は網階調及び目伸びし性に優

れ、バインダー量及び硬膜度により現像ムラも解消する  
ことができる。